

УДК 547.481:546.183

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ЦИНКА И КАРБОКСИЛАТНЫХ ФОСФАБЕТАИНОВ

*И.В. Галкина, В.В. Стахеев, Ю.В. Бахтиярова, О.Н. Катаева,
В.Г. Сахибуллина, О.И. Гнездилов, Р.А. Черкасов,
А.В. Ильясов, В.И. Галкин*

Аннотация

Изучены реакции комплексообразования трех различных карбоксилатных фосфабетаинов с хлоридом цинка. Получены новые металлокомплексы, в которых фосфабетаины в зависимости от их строения и соответствующих пространственных ограничений могут выступать как в виде монодентатного лиганда, так и в виде бидентатного мостикового лиганда, причем соотношение металл – лиганд может меняться от 1 : 1 до 1 : 2. Структура всех полученных комплексов доказана методом рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: карбоксилатные фосфабетаины, металлокомплексы цинка, синтез, строение, рентгеноструктурный анализ.

Введение

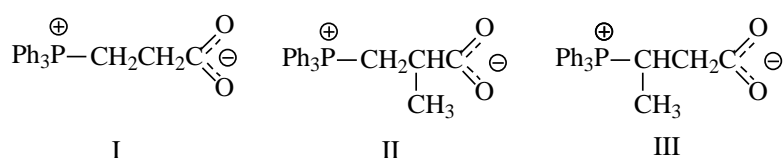
Карбоксилатные фосфабетаины являются фосфорорганическими аналогами бетаинов органических аминокислот с потенциально широким спектром биологической активности и других практически полезных свойств. Ранее были разработаны методы синтеза соединений этого класса и изучена их структура методом рентгеноструктурного анализа [1–3]. Было установлено, что эти соединения достаточно устойчивы в условиях, при которых «ацилатный конец» стабилизирован образованием Н-комплексов с протонодонорами различной природы, включая такие слабые кислоты, как хлороформ и вода. В тех случаях, когда реакция проводится в условиях изоляции от доступа влаги, в комплексообразовании участвует молекула исходной непредельной кислоты, и комплексы приобретают более сложную структуру. Будучи вполне активными нуклеофилами, фосфабетаины легко функционализируются органилгалогенидами, вступают в реакции с другими электрофильными реагентами, например органическими изоцианатами и карбодиимидами, проявляя при этом высокую и разнообразную реакционную способность [1–3].

Исходя из структурной аналогии карбоксилатных фосфабетаинов с протеиногенными аминокислотами, предположили, что их металлопроизводные – комплексы или соли – могут обладать биоактивными свойствами по отношению к различным субстратам. Вместе с тем, за небольшим исключением [4], способы получения и свойства металлических производных фосфабетаинов практически не изучены. Настоящая работа является началом серии публикаций, посвященных

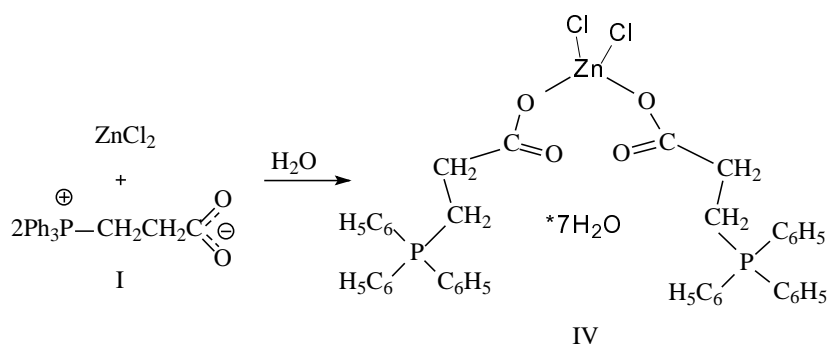
методам синтеза и изучению структуры продуктов взаимодействия карбоксилатных фосфобетаинов с ионами металлов различной природы с целью изыскания среди них веществ с практически полезными свойствами.

Результаты и их обсуждение

Из большого разнообразия синтезированных ранее ацилатных фосфобетаинов были выбраны наиболее доступные из них – соединения (I–III), полученные из трифенилфосфина и соответственно акриловой (I), метакриловой (II) и кротоновой (III) кислот. При этом полагали, что наличие или отсутствие донорной метильной группы, а также ее расположение относительно ацилатного донорного центра могут сказаться как на легкости образования металлопроизводных, так и на их структуре.



В качестве доступного и в то же время биологически важного микроэлемента выбран ион цинка, использованный в реакциях с бетаинами в виде дихлорида. Вопреки ожиданию, реакция между ZnCl_2 и β -трифенилфосфоний-этилкарбоксилатом (I) в соотношении 1 : 2 в водной среде не приводит к продуктам анионного обмена с образованием диацилата цинка и хлорид-анионами в качестве противоионов трифенилфосфониевого центра. Металл ведет себя в этом случае как Льюисова кислота и присоединяет две молекулы бетаина по их ацилатному фрагменту с образованием кристаллического комплекса (IV) с четырехкоординированным атомом цинка и сохранением фосфобетаинового остова в обоих фосфорорганических лигандах.



Его состав и строение подтверждены элементным анализом и физическими методами. В ИК-спектре комплекса наблюдается характеристическая полоса поглощения связанной карбоксилатной группы при 1610 см^{-1} . В ЯМР ^{31}P -спектре фиксируется единственный сигнал атома фосфора в области 28.4 м.д., что является характерным для ядра атома фосфора фосфониевых структур. Следует отметить, что сам исходный трифенилфосфонийэтилкарбоксилат резонирует в области 23.1 м.д.

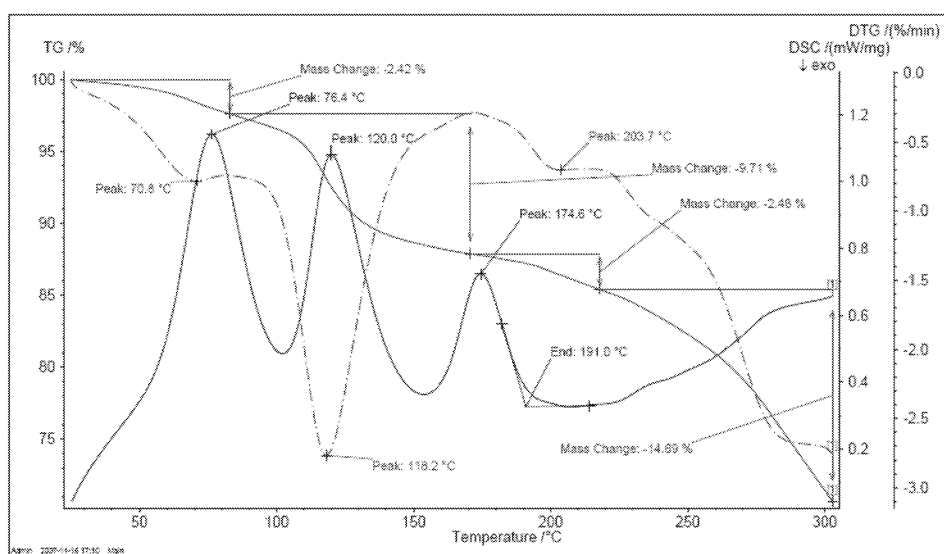


Рис. 1. Дериватограмма ДСК-ТГ комплекса $[\text{Zn}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (IV)

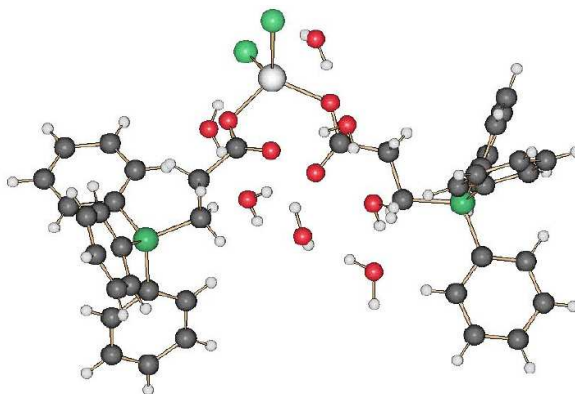


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса (IV)

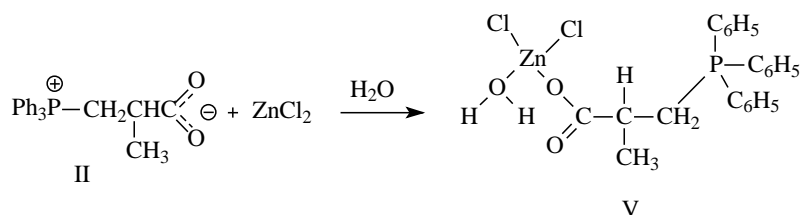
Совмещенным методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК-ТГ) показано наличие в кристаллах комплекса семи молекул воды (рис. 1).

Термографические данные ДСК-ТГ находятся в хорошем соответствии с предполагаемой структурой. Эндозффекты при 76.4 °С, 120.0 °С и 174.6 °С сопровождаются потерей массы в 2.42%, 9.71% и 2.48%, что соответствует последовательному отрыву молекул кристаллизационной воды: одной, пяти и одной соответственно (рис. 1).

Установленное методом рентгеноструктурного анализа строение комплекса (IV) соответствует предложенной выше структуре и показано на рис. 2.

Значительные изменения в структуре комплекса цинка происходят при использовании в качестве фосфонийацилатного лиганда метакрилового производного (II). Хотя и в этом случае реакция проводилась в водной среде при

соотношении хлорид цинка – бетаин 1 : 2, в реакцию комплексообразования вступает лишь одна молекула β -трифенилфосфоний- α -метилэтилкарбоксилата (**II**), а второе вакантное координационное место занимает молекула воды. Очевидно, близко расположенный к координационному центру метильный радикал в α -положении относительно карбоксилатной группы обеспечивает достаточно существенное стерическое экранирование координационной сферы атома цинка, не давая возможности образовать донорно-акцепторную связь между атомом цинка и кислородом ацилатного аниона второй молекулы бетаина. В результате реакции были получены хорошо кристаллизующиеся прозрачные комплексы (**V**):



Состав и строение металлокомплекса (**V**) подтверждены элементным анализом и применением комплекса физических методов. В ИК-спектре комплекса наблюдается характеристическая полоса поглощения связанной карбоксилатной группы при 1610 см^{-1} . В ЯМР ^{31}P -спектре фиксируется единственный сигнал в области 27 м.д., характерный для ядра атома фосфора в фосфониевых структурах.

Совмещенным методом дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии показано наличие в кристаллах комплекса одной молекулы воды.

По данным рентгеноструктурного анализа (РСА) продукт (**V**) представляет собой тетраэдрический комплекс цинка, который связан не с двумя молекулами бетаинового лиганда, как было в случае продукта (**IV**), а с одной (рис. 3). Дентатность бетаинового лиганда в данном комплексе равна единице. Остальные три координационные места у цинка заняты соответственно двумя атомами хлора и молекулой воды.

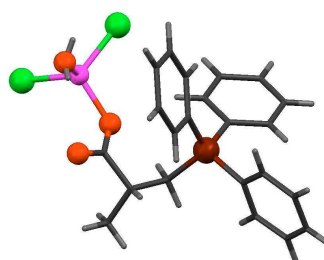
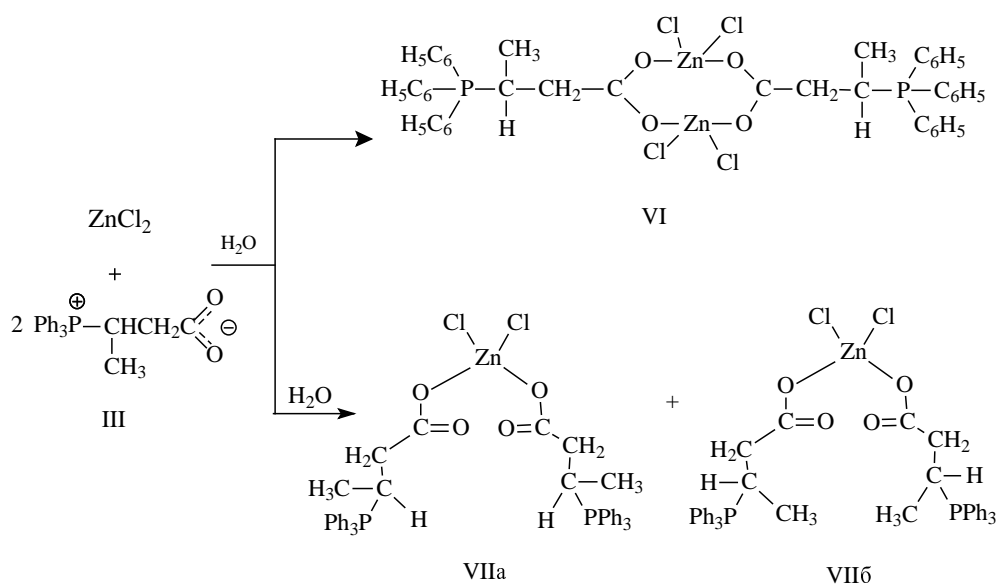


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса (**V**)

Уменьшение стерических затруднений в лигандном окружении сравнительно небольшого по размеру атома цинка (радиус двухзарядного иона цинка составляет 0.69 \AA [5]) путем введения в реакцию с хлоридом цинка β -трифе-

нилфосфоний-β-метилэтилкарбоксилата (**III**), содержащего метильный радикал в β-положении относительно карбоксильной группы, вновь создает возможность размещения в координационной сфере атома четырехкоординированного цинка двух фосфатаиновых лигандов. Реакцию, как и в предыдущих случаях, проводили при соотношении реагентов 1 : 2 в водной среде при комнатной температуре и в качестве продукта получили белый аморфный порошок, который при перекристаллизации из смеси вода-этанол дал два вида кристаллов (**VI**) и (**VII**):



По данным рентгеноструктурного анализа, представленным на рис. 4, кристаллы (**VI**) представляют собой биядерный комплекс с соотношением металл – лиганд 1 : 1, в котором два бидентатных фосфатаиновых лиганда образуют мостиковые связи с двумя атомами цинка. В то же время в изомерных комплексах (**VIIa**) и (**VIIб**) атомы цинка координируются соответственно с двумя разными энантиомерными формами лиганда в соотношении 1 : 2, причем лиганды в этом случае являются монодентатными аналогично тому, как это наблюдалось в комплексе (**IV**).

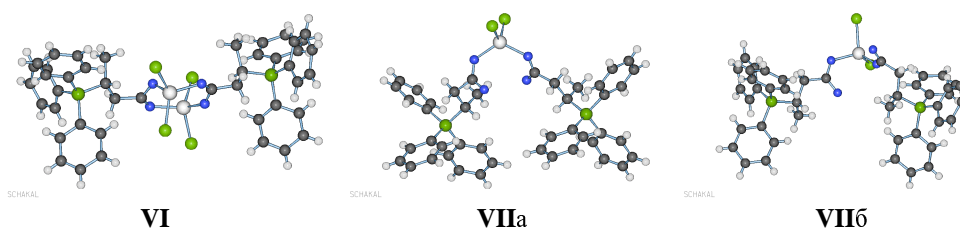


Рис. 4. Молекулярная структура металлокомплексов (**VI**, **VIIa** и **VIIб**)

В ЯМР ^{31}P -спектре наблюдается единственный сигнал ядра атома фосфора в области 32.1 м.д. поля.

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые получены металлокомплексы хлорида цинка с карбоксилатными фосфабетаинами (I–III), причем последние в зависимости от их строения и соответствующих пространственных требований могут выступать как в виде монодентатного лиганда, так и в виде бидентатного мостикового лиганда.

Экспериментальная часть

Реакция фосфабетаина (I) с $ZnCl_2$. К нагретому до 70 °С раствору 1.36 г (0.01 моль) хлорида двухвалентного цинка в 15 мл дистиллированной воды добавляли при перемешивании 6.68 г (0.02 моль) фосфабетаина (I) в 25 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь тщательно перемешивали и нагревали в течение 10 мин на глицериновой бане при температуре 90 °С. В течение двух недель при комнатной температуре наблюдался постепенный рост бесцветных монокристаллов (IV), т. пл. 76.4 °С (с разложением), δ_r 28.4 м.д., выход 89.8%.

Реакция фосфабетаина (II) с $ZnCl_2$. К нагретому до 70 °С раствору 1.36 г (0.01 моль) хлорида двухвалентного цинка в 15 мл дистиллированной воды добавляли при перемешивании 6.98 г (0.02 моль) фосфабетаина (II) в 25 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь тщательно перемешивали и нагревали в течение 10 мин на глицериновой бане при температуре 90 °С. В течение двух недель при комнатной температуре наблюдался постепенный рост бесцветных монокристаллов (V), т. пл. 177.2 °С (с разложением), δ_r 27 м.д., выход 93.7%.

Реакция фосфабетаина (III) с $ZnCl_2$. К нагретому до 70 °С раствору 1.36 г (0.01 моль) хлорида двухвалентного цинка в 15 мл дистиллированной воды добавляли при перемешивании 6.98 г (0.02 моль) фосфабетаина (III) в 25 мл дистиллированной воды. Реакционную смесь тщательно перемешивали и нагревали в течение 10 мин на глицериновой бане при температуре 90 °С. Выпавший через две недели аморфный порошок отфильтровали и перекристаллизовывали из смеси вода – этанол. Выделены два вида кристаллов по данным PCA (VI) и (VII), смесь которых плавится при 106.2 °С (с разложением), δ_r 32.1 м.д., выход 87.9%.

Дериватограммы ТГ/ДСК записаны на приборе NETZSCH STA 449C в интервале температур от 20 до 400 °С со скоростью нагрева образца 10 °С в 1 мин в среде аргона.

ЯМР ^{31}P -спектральные исследования проведены на ЯМР-спектрометре ALANS-400.

Рентгеноструктурные исследования выполнены на диффрактометре Nonius Карра CCD, оборудованном вращающимся анодным генератором Nonius FR591.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместной Российско-американской Программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (BRNE, грант BR4M07) и Академии наук Республики Татарстан.

Summary

I.V. Galkina, V.V. Stakheev, Y.V. Bakhtiyarova, O.N. Kataeva, V.G. Sakhibullina, O.I. Gnezdilov, R.A. Cherkasov, A.V. Ilyasov, V.I. Galkin. Synthesis and Structure of Metallocomplexes on the Basis of Zinc Chloride and Carboxylate Phosphobetaines.

Complex-formation reactions of three different carboxylate phosphobetaines with the zinc chloride have been studied. A new metallocomplexes have been obtained, in which phosphobetaines in dependent on their structure and corresponding steric requirements may be as monodentate ligands, as bidentate bridge ligands. The ratio metal – ligand in complexes may vary from 1 : 1 to 1 : 2. The structure of the all complexes obtained has been confirmed by X-ray analysis.

Key words: carboxylate phosphobetaines, zinc metallocomplexes, synthesis, structure, X-ray analysis.

Литература

1. Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. Синтез и свойства фосфабетаиновых структур. IV. Трифенилфосфонийэтилкарбоксилат в реакциях с диполярными электрофильными реагентами // Журн. общ. химии. – 2006. – Т. 76, Вып. 3. – С. 500–507.
2. Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. Синтез и свойства фосфабетаиновых структур. III. Фосфабетаины на основе третичных фосфинов и α, β -непредельных карбоновых кислот. Синтез, строение и химические свойства // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 3. – С. 412–418.
3. Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Сагдиева Р.И., Галкина И.В., Черкасов Р.А., Криволапов Д.Б., Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А. Синтез и свойства фосфабетаиновых структур. II. Синтез и молекулярная структура трифенилфосфонийэтилкарбоксилата и продуктов его алкилирования // Журн. общ. химии. – 2002. – Т. 72, Вып. 3. – С. 404–411.
4. Li S.-L., Mak T.C.W. Synthesis and crystal structural characterization of mixed-ligand cadmium (II) complex of 3-triphenylphosphoniopropanoate and N,N,N¹N¹-tetramethylenediamine // Aust. J.Chem. 1997. – V. 50. – P. 79–83.

Поступила в редакцию
15.10.09

Галкина Ирина Васильевна – кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: vig54@mail.ru

Стахеев Виталий Владимирович – аспирант кафедры высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Бахтиярова Юлия Валерьевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела прикладной химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Катаева Ольга Николаевна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Сахибуллина Виктория Григорьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник отдела стереохимии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Гнездилов Олег Иванович – старший научный сотрудник лаборатории молекулярной фотохимии Казанского физико-технического института КазНЦ РАН.

Черкасов Рафаэль Асхатович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных и элементоорганических соединений Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Ильясов Ахат Вахитович – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории радиоспектроскопии Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Галкин Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, директор Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.